

51

Int. Cl.:

C 23 c, 3/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 48 b, 3/02

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 022 109

Aktenzeichen: P 20 22 109.4

Anmeldetag: 6. Mai 1970

Offenlegungstag: 18. November 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Metallisierung, insbesondere Oberflächenmetallisierung von Kunststoff-Formkörpern, so erhaltene metallisierte Kunststoff-Formkörper und deren Verwendung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Celfa AG, Seewen-Schwyz (Schweiz)

Vertreter gem. § 16 PatG: Jooss, H., Dr.-Ing.; Gramm, W., Dipl.-Ing.; Patentanwälte, 3300 Braunschweig

72

Als Erfinder benannt.

Patschorke, Joachim, Ibach-Schwyz (Schweiz)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2022109

2022109

Anwaltsakte: 3155 Pt.

C e l f a AG, Seewen (Schwyz, Schweiz)

"Verfahren zur Metallisierung, insbesondere Oberflächenmetallisierung von Kunststoff-Formkörpern, so erhaltene metallisierte Kunststoff-Formkörper und deren Verwendung"

In den letzten Jahren wurden ehemals aus Metall gefertigte Körper und Gegenstände immer mehr durch entsprechende Kunststoffmaterialien ersetzt. Es besteht insbesondere ein steigender Bedarf des Ersatzes von Metallformkörpern durch solche aus metallisiertem Kunststoff, insbesondere metallbeschichteten Kunststoffen, die das Aussehen von Metallformkörpern aufweisen. Diese Entwicklung wird beispielsweise in Chem. Rundschau Nr. 45, Seite 867, Nov. 1969 beschrieben, die erzielbaren Vorteile wurden unter anderem von G. Falkenburg, Technica, 1962, Nr. 1, Seite 17-20, hervorgehoben.

Durch eine Metallbeschichtung von Kunststoff-Formkörpern, wobei darunter auch Folien, Fäden und Fasern zu verstehen sind, kann ein Leitendmachen der im wesentlichen elektrisch

- 2 -

109847/1568

ORIGINAL INSPECTED

nichtleitenden Kunststoffe, eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit derselben und eine Verbesserung deren Korrosionsbeständigkeit erzielt werden. Weitere erzielbare Vorteile sind eine Verminderung der Feuchtigkeitsaufnahme, eine Verbesserung der Maßhaltigkeit, und eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Mit Metallbeschichtungen versehene Kunststoff-Formkörper ermöglichen sehr große Gewichtseinsparungen im Vergleich zu entsprechenden Metallteilen des gleichen Volumens. Auch bewirkt eine Metallbeschichtung eine hervorragend gute Schützung des so beschichteten Kunststoffes gegen die Einwirkung von Ultraviolettstrahlen und Lichtstrahlen.

Das Aufbringen einer elektrisch leitenden Schicht auf Kunststoffe gestattet es, die Schicht mit dem gleichen Stoff oder anderen, auf gleiche Weise zu verarbeitenden Stoffen nach chemischen oder elektrolytischen Galvanisierverfahren zu verdicken bzw. zu überdecken, um verbesserte oder speziell gewünschte andere Eigenschaften zu erzielen.

Es sind bereits eine Reihe von Verfahren bekannt geworden, mit denen es gelingt, Kunststoff-Formkörper mit Metallbeschichtungen zu versehen, und als Beispiel hierfür seien das chemische Bedampfen (Gas-metallisieren); physikalisches Bedampfen (Vakuummetallisieren und Kathodensprühen), Metallzerstäubung, die Aufbringung leitfähiger Anstriche sowie elektrochemische Plattierung und nicht elektrische Plattierung, nämlich chemisch reduktive oder mechanische Plattierung genannt. Bei diesen bisher bekannten Verfahren zur Beschichtung eines Kunststoffes mit einer Metallschicht wird oftmals zuerst eine Metallschicht einer nur sehr geringen Dicke hergestellt, und dann anschließend wird durch elektrolytische Abscheidung eine dickere Metallschicht auf diese erstgenannte aufgebracht.

Bei den bisher bekannten Verfahren zur Metallbeschichtung von Kunststoff-Formkörpern war ein wesentlicher Schritt die allgemeine Vorbehandlung des Kunststoff-Formkörpers vor der Metallabscheidung, beispielsweise einer elektrolytischen Metallabscheidung. Insbesondere hat man auch nicht elektrolytische chemische Metallisierungen von Kunststoffen versucht, jedoch wurde bei diesen Verfahren als zu metallisierendes Kunststoffmaterial fast ausschließlich nur ein Terpolymer aus Acrylnitril Butadien und Styrol eingesetzt, und in Band 58 der "Galvano-Technik", Jahrgang 1967, Nr. 10, Seite 748, wurde erwähnt, daß es anzunehmen ist, daß nur derartige Terpolymere praktische Einsatzmöglichkeiten für die Methode der stromlosen Metallabscheidung auf Kunststoffen darstellen, während andere Kunststoffe für derartige Verfahren nicht geeignet zu sein scheinen.

Insbesondere wurde auch (siehe Helmut Orth, "Gummi-Asbest-Kunststoff" 5, 1968, Seite 548) angezweifelt, ob Folien oder poröse Schaumstoffe für eine derartige Verwendung jemals geeignet sind.

Wenn man bedenkt, daß unter anderem erwartet wird, daß in der Zukunft im Druckereigewerbe metallbeschichtete Kunststoffplatten die bisher dafür verwendeten Kupfer und Aluminiumplatten ersetzen werden, dann nimmt es Wunder, daß bisher noch relativ wenig Veröffentlichungen über eine nicht elektrolytische stromlose Metallbeschichtung existieren, und daß sich derartige Metallbeschichtungen auf relativ wenige Kunststoffarten, wie z.B. Polyglykolterephthalat-Folien und glasverstärkte Kunststoffe für gedruckte Schaltungen, beschränken.

Um einen Kunststoff-Formkörper für die Metallbeschichtung geeignet zu machen, war es bisher üblich ihn zu sensibilisieren. Eine Sensibilisierung mit Palladiumchlorid und, im Zusammenhang mit der Elektronenmikroskopie, eine solche mit Osmiumtetroxyd wurde bereits beschrieben. In der Schweizer Patentschrift Nr. 452 311 wird als Vorbehandlung zum Verkupfern von Kunststoff-Formkörpern das Aufbringen einer Suspension von Eisenteilchen eines Durchmessers von unter 2 μ in einem Binde- oder Lösungsmittel empfohlen. In der kanadischen Patentschrift Nr. 7 97186 wird ein mehrstufiges Verfahren unter Verwendung von wässrigen Lösungen von Silbernitrat und Glukose bzw. Kupfersulfat und Eisen- oder Zinkpulver beschrieben, in der USA-Patentschrift Nr. 3 249 559 ein Verfahren, bei dem eine kolloidale Graphit-Dispersion in Alkohol und anderen Lösungsmitteln auf Teflon bzw. Polystyroloberflächen aufgesprüht wurde. Ferner behandelt die österreichische Patentschrift Nr. 201 389 die Herstellung von metallischen Überzügen auf körnigen Trägermaterialien, insbesondere Metalkarbid und Metalloxyden, und dabei ist eine aufwendige Bearbeitung in einem Rührautoklaven bei Temperaturen im Bereich von 180 - 200°C und Wasserstoffdrücken im Bereich von 40 bis 50 atü notwendig. Ältere Metallisierungsverfahren, die sich von den obengenannten nicht wesentlich unterscheiden sind in den USA-Patentschriften Nr. 2 454 610, 2 355 933 und 2 303 871 beschrieben.

Auch bei der elektrolytischen Plattierung von Kunststoff-Formkörpern mit Metallen waren bisher sehr viele Arbeitsschritte, manchmal bis zu 14 Arbeitsschritten, erforderlich. Der vorletzte Schritt bestand im allgemeinen in einer nicht elektrolytischen Auftragung einer dünnen Kupferschicht, auf die dann die gewünschte Metallschicht galvanisch aufgebracht wurde.

Sowohl bei der elektrolytischen als auch bei der stromlosen Metallisierung wird die Gleichmässigkeit der Metallbeschichtung, die Haftfestigkeit der Metallschicht und die Dauerhaftigkeit derselben sehr stark von dem Zustand der Oberfläche des Kunststoff-Formkörpers beeinflusst. Insbesondere bei der Herstellung von Spritzgußformkörpern, aber auch beim Extrudieren und Verstrecken von Folien, Fasern und Platten können an der Oberfläche der Formkörper Spannungen auftreten, die sich bei der Aufbringung der Metallschicht ungünstig auswirken, während, im Gegensatz dazu, gegossene Folien praktisch keine derartige Spannungen aufweisen.

Die bisher durchgeführten Vorbehandlungsverfahren umfassten die folgenden wesentlichen Vorbehandlungsstufen:

1. Beizen der Kunststoffoberfläche:

Bisher wurde das Beizen bei Terpolymeren aus Acrylnitril Butadien und Styrol mit Chromschwefelsäurebädern unterschiedlicher Zusammensetzung bei 50 bis 80°C durchgeführt, wobei durch diese Behandlung Butadianteil aus der Kunststoffoberfläche gelöst werden. Zum Beizen von Polyglykolterephthalat-Folien wurden neben Chromschwefelsäurebädern Natriumhydroxydlösungen vorgeschlagen und diese Materialien wurden auch zum Beizen von Phenolpressmassen eingesetzt, während Harnstoff-Formaldehydharze bisher hauptsächlich mit Gemischen aus Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure behandelt wurden.

Bei all diesen Behandlungen mit den erwähnten aggressiven Beizflüssigkeiten wurde eine Aufräuhung der Oberfläche, in machen Fällen eine sogenannte Mikrorauhigkeit, erzielt. Durch dieses

Aufrauen wird die Haftung der schließlich aufgetragenen Metallschicht an dem Kunststoff verbessert, wobei jedoch die Verankerung hauptsächlich durch eine mechanische Verankerung in den Hohlräumen und nicht so sehr durch ionische Kräfte bewirkt wird. Obwohl es bisher möglich war, durch diese Beizverfahren die Haftung der Metallschicht an den Kunststoffen im Vergleich zu nicht behandelten Kunststoffoberflächen wesentlich zu verbessern, ist dennoch mit diesem Beizverfahren der Nachteil verbunden, daß trotz ausreichenden Spülens Reste der aggressiven Beizflüssigkeiten an den Kunststoffoberflächen bleiben können, die schließlich von innen her zu einer Korrosion der Metallschicht führen können. Außerdem ist natürlich das Arbeiten mit derartigen aggressiven Beizflüssigkeiten unangenehm und gefährlich.

2. Die Sensibilisierung

Diese wird im allgemeinen mit Hilfe einer Salzsäure-Zinnchloridlösung durchgeführt. Durch diese Behandlung wird Zinnchlorid an der Kunststoffoberfläche abgelagert.

3. Die Aktivierung

Dieses auf der Kunststoffoberfläche abgelagerte Zinnchlorid ermöglicht die Reduktion der zur Aktivierung verwendeten Salzlösungen, vorzugsweise Edelmetallsalzlösungen, unter Abscheidung der entsprechenden Metalle auf der Oberfläche. Als Aktivierungslösungen werden beispielsweise Lösungen von Silber, Gold oder Palladiumsalzen verwendet.

4. Aufbringung einer dünnen Metallschicht

Dann wird auf die mit der Aktivierungslösung behandelte Kunststoffoberfläche stromlos eine dünne Metallschicht aufgebracht. Im allgemeinen wird eine stromlose reduktive Verkupferung durchgeführt, indem man eine modifizierte Fehling'sche Lösung verwendet.

Erst nach diesen Vorbehandlungsverfahren wird die endgültige Metallschicht aufgebracht, beispielsweise durch Galvanisierung des so vorbehandelten Kunststoffes. Die bisher bekannten bereits metallbeschichteten oder zur Metallbeschichtung geeigneten Kunststoffe waren alle im wesentlichen Polymere des Acrylnitril-butadienstyroltyps und als Beispiele seien die folgenden Verfahren angeführt: "Shi/pley" (Shi/pley Chemicals Ltd), "Enplate CU 400" (Marbon Chemicals / Enthone Inc.) "Ultraplast" (Langbein & Pfanhauser Werke AG) "Metalyt" / "Kanigen" (Friedr. Blasberg GmbH, Solingen) "Galniplast" "Nibodur" (Farbenfabriken Bayer) "Noviganth" (Schering AG, Berlin) "Cupativ" (Degussa, Frankfurt).

Ziel der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zu entwickeln, nach dem eine Vielzahl von verschiedenen Kunststoffen metallisiert werden können. Ferner soll dieses Verfahren einfach, und wenn möglich unter Vermeidung gefährlicher Lösungsmittel durchführbar sein.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, daß diese Ziele dadurch erreicht werden können, daß man die Metallisierung in Anwesenheit bestimmter Lösungsmittel durchführt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Metallisierung von Kunststoff-Formkörpern, das sich dadurch auszeichnet, daß man den Kunststoff in Anwesenheit eines ihn lösenden, anlösenden oder anquellenden Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches mit einem gelösten Metallsalzkomplex behandelt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird erreicht, daß die Metallsalzkomplexe in den Kunststoff eindiffundieren und darin, im allgemeinen in komplexierter Form, verankert werden.

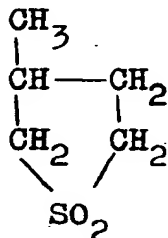
Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, daß das den Kunststoff lösende, anlösende oder anquellende Lösungsmittel oder eine Komponente eines solchen Lösungsmittelgemisches gleichzeitig die Substanz ist, die das Metallion komplexiert. Insbesondere bei dieser bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens hat es sich herausgestellt, daß diejenigen Lösungsmittel, die die gestellten Forderungen erfüllen, im allgemeinen Donorzahlen aufweisen, die innerhalb eines bestimmten Bereiches liegen. Die sogenannte "Donorzahl" ist eine der Messung leicht zugängliche Größe, welche ein Maß für das Koordinationsvermögen eines Donorlösungsmittels darstellt. Die Donorzahl DZ_{SbCl_5} ist definiert als der negative ΔH -Wert der Reaktion des Donormoleküls mit dem Akzeptor Antimon (V)chlorid in hochverdünnter Lösung von 1,2-Dichloräthan :



In der Donorzahl sind alle zur Errichtung der koordinativen Bindung zwischen Antimon (V)chlorid und dem Donorlösungsmittel erforderlichen Faktoren mit inbegriffen, so auch die Wirkung des elektrischen Dipolmomentes der Lösungsmittelmoleküle, welche für die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Donorlösungsmittel und Akzeptor von Bedeutung ist. Nähere Erläuterungen der Donorzahl werden in V. Gutmann, "Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions", Verlag Springer, Wien/New York 1968, sowie in V. Gutmann u. E. Wyck, "Inorg. Nucl. Chem." Letters 2 (1966) 257, gegeben.

Es hat sich nun gezeigt, daß Lösungsmittel, deren Donorzahl DZ_{SbCl_5} über etwa 10 liegt, vorzugsweise über etwa 15 und insbesondere im Bereich von 20 bis 40 gelegen ist, zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens deshalb besonders geeignet sind, weil sie im allgemeinen neben den lösenden Eigenschaften auch die erwünschten komplex-bildenden Eigenschaften besitzen. Auch die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels könnte einen gewissen Einfluss haben, und es dürften Lösungsmittel, die eine Dielektrizitätskonstante bis zu 50 haben, besonders geeignet sein. Ferner sollen die komplexbildenden Lösungsmittel ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom oder ein durch eine semipolare Bindung gebundenes Sauerstoffatom aufweisen, wobei dieses Sauerstoffatom an ein Kohlenstoffatom gebunden sein kann, jedoch vorzugsweise an ein Phosphoratom, Schwefelatom oder Stickstoffatom gebunden ist. Lösungsmittel, die keine OH-Gruppen aufweisen, und daher nicht zur Bildung von Wasserstoffbrücken neigen, weisen im allgemeinen im Kunststoff bessere Löslichkeiten auf. Als besonders geeignet haben sich bisher die Ester und Amide der Schwefelsäure, der schwefeligen Säure, der Phosphorsäure, der phosphorigen Säure sowie Sulfoxyde und Sulfone

erwiesen, wobei besonders gute Ergebnisse mit Dimethylsulfoxyd (DMSO) Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPTA), Sulfolan, Methylsulfolan CH_3 Dimethylformamid (DMF) Tributylphosphat



und Acetylaceton erzielt wurden.

Wesentlich ist, wie bereits erwähnt wurde, daß die Behandlung des Kunststoffes mit den gelösten Metallsalzkomplex in Anwesenheit eines Lösungsmittels erfolgt. Im allgemeinen ist es zweckmäßig, den Kunststoff mit dem Lösungsmittel vorzubehandeln und dann mit einer Lösung des Metallsalzkomplexes, vorzugsweise im gleichen Lösungsmittel, jedenfalls aber in einem mit dem erstgenannten mischbaren Lösungsmittel, vorzunehmen.

Wenn als komplexbildendes Lösungsmittel oder Lösungsmittelkomplexes Dimethylsulfoxyd verwendet wird, so kann man beispielsweise unter Verwendung dieses Lösungsmittels oder Lösungsmittelbestandteils Kunststoff-Folien gießen oder Kunststoff-Fäden spinnen, und diese dann mit einem Metallsalzkomplex des Dimethylsulfoxyds behandeln. Vorteilhafter ist es jedoch, bereits zur Fäden- bzw. Folienherstellung eine Dimethylsulfoxydlösung des Dimethylsulfoxyd-Metallsalzkomplexes zu verwenden. Man kann auch nach der Formung des Kunststoffes, beispielsweise nach der Folienherstellung oder der Herstellung von Formkörpern nach dem Spritzgußverfahren, direkt eine Lösung des Metallsalzes in Dimethylsulfoxyd eindiffundieren lassen.

Wie zu erwarten war, ist das erfindungsgemäße Verfahren unabhängig von der sogenannten Bindigkeit des komplexbildenden Lösungsmittels, bzw. der komplexbildenden Komponente eines Lösungsmittelgemisches.

Unter Bindigkeit wird die Zahl der zur Nebenvalenzbindung fähigen Molekülteile verstanden: dementsprechend ist z.B. Dimethylsulfoxyd - einbindig, während Acetylaceton - zweibindig ist.

Es hat sich gezeigt, daß die Metallsalze nach der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens im allgemeinen im Kunststoff ionisch verteilt sind. Es ist jedoch auch möglich, daß bis zu einem gewissen Grad Umsetzungen zwischen dem Kunststoffmaterial und den Metallsalzen stattfinden.

Je nach dem Verwendungszweck, zu dem der Kunststoff-Formkörper nach der Metallisierung herangezogen werden soll, haben sich zwei spezielle Ausführungsarten des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders gut bewährt:

Nach dem Verfahren A erfolgt eine im wesentlichen gleichmäßige Metallisierung des Kunststoff-Formkörpers, indem aus dem Kunststoff und der Lösung des Metallsalzkomplexes eine gießbare Masse hergestellt wird. Diese Arbeitsweise eignet sich insbesondere zur Herstellung von Kunststoff-Folien nach dem Gießprinzip, wobei das komplexbildende Lösungsmittel eine Komponente des Gießlackrezeptes darstellt. Besonders vorteilhafte Ergebnisse wurden dabei bei Verwendung von Dimethylsulfoxyd als komplexbildendes Lösungsmittel erzielt, da dieses Lösungsmittel

bei der Gießfolienherstellung noch zu weiteren Vorteilen bezüglich der Arbeitstechnik und der erhaltenen Folie führt (siehe die deutsche Patentschrift Nr. Anmeldung Nr. P 19 316 62.2). Eine Lösung, die in Kunststoff, das komplexbildende Lösungsmittel und das mit dessen Hilfe komplexierte Metallsalz sowie gegebenenfalls weitere Lösungsmittel enthält, kann in einigen Fällen auch versponnen werden, beispielsweise nach einem Trockenspinnverfahren, wobei man dann Kunststoff-Fasern erhält, in denen im wesentlichen gleichmäßig ein Metallsalz verteilt ist. Falls gewünscht, kann nach der unter B beschriebenen Variante in eine so erhaltene Folie mit in ihr verteilten Metallsalzkomplex noch ein weiterer Metallsalzkomplex eindiffundieren gelassen werden, wobei es möglich ist, daß anorganische Reaktionen zwischen den komplexierten Metallsalzen auftreten.

Nach der Verfahrensvariante B sollen Kunststoff-Formkörper beispielsweise Spritzgussteile, Platten, Folien oder Fäden hergestellt werden, bei denen die Metallsalzverteilung nicht gleichmäßig ist, sondern an ihrer Oberfläche einen stärkeren Metallsalzgehalt aufweisen oder die praktisch ausschließlich an ihrer Oberfläche "metallisiert" sind. Bei dieser Ausführungsart werden die Kunststoff-Formkörper in eine Lösung des Metallsalzkomplexes getaucht. Dadurch, daß das Lösungsmittel die Oberfläche des Kunststoff-Formkörpers löst, anlöst oder anquillt, erfolgt eine Eindiffusion des komplexierten Metallsalzes in die Oberfläche des Kunststoff-Formkörpers und eine Verankerung desselben darin. Das komplexbildende Lösungsmittel kann dann, beispielsweise durch Erwärmen, aus dem Kunststoff-Formkörper teilweise oder fast vollständig wieder entfernt werden, wobei in manchen Fällen nur die im Metallsalzkomplex gebundenen Mengen des komplexbildenden Lösungsmittels zurückbleiben.

109847/1568

- 13 -

ORIGINAL INSPECTED

Insbesondere bei der Oberflächenmetallisierung, nämlich bei der oben beschriebenen Verfahrensvariante B kann es störend sein, wenn das komplexbildende Lösungsmittel den Kunststoff zu stark anlöst. In diesem Fall kann man den komplexbildenden Lösungsmittel ein Lösungsmittel zumischen, das den Kunststoff selbst nicht anlöst. Beispielsweise kann man das komplexbildende Lösungsmittel mit Wasser vermischen.

Die Erfindung sei nun anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1

Als komplexbildendes Lösungsmittel wurde Dimethylsulfoxyd verwendet. Dieses Lösungsmittel löst sehr viele Kunststoffe auf oder an und bildet außerdem mit sehr vielen Metallsalzen Komplexe. Außerdem bleibt im allgemeinen ein gewisser Teil des Dimethylsulfoxydes aufgrund seines hohen Siedepunktes in den Kunststoffen zurück. Insbesondere bei der Folienherstellung ist dies vorteilhaft, weil durch die Anwesenheit des Dimethylsulfoxydes eine erwünschte Weichmachung erreicht wird. Ein weiterer Vorteil des Dimethylsulfoxyds ist seine Ungiftigkeit.

Die in der Folge angeführten Metallsalze wurden in Dimethylsulfoxyd gelöst.

Lithiumchlorid	LiCl	Ammoniumnitrat	NH_4NO_3
Lithiumnitrat	LiNO_3	Zink II chlorid	ZnCl_2
Mangan II nitrat	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	Zinn II chlorid	SnCl_2
Eisen II chlorid	FeCl_2	Zinn IV jodid	SnJ_4

109847/1568

- 14 -

ORIGINAL INSPECTED

Eisen III chlorid	FeCl_3	Mangan II chlorid	MnCl_2
Quecksilber I chlorid	Hg_2Cl_2	Kaliumjodid	KJ
Nickel II chlorid	NiCl_2	Silbernitrat	AgNO_3
Kobalt II chlorid	CoCl_2	Antimon III chlorid	SbCl_3
Kupfer II chlorid	CuCl_2	Cadmiumchlorid	CdCl_2
Ammoniumrhodanid	NH_4CNS	ferner auch Jod	

Die meisten der verwendeten Metallsalze konnten unter Rühren bei Zimmertemperatur gelöst werden, lediglich für Mangannitrat mußte die Lösung auf 30°C erwärmt werden und bei Lithiumchlorid bzw. Lithiumnitrat war eine Erwärmung auf 60°C erforderlich. Zusätzlich zu den in der Tabelle angegebenen Metallen sind beispielsweise auch Bleinitrat und Bariumchlorid in Dimethylsulfoxyd löslich, diese beiden Salze fallen jedoch aus, wenn man das Dimethylsulfoxyd mit Methylenchlorid vermischt, das häufig in Gießrezepten bei der Folienherstellung eingesetzt wird. Wenig oder unlöslich in Dimethylsulfoxyd sind die folgenden Metallsalze:

Zinksulfid
Kupfersulfat
Bariumsulfat
Aluminiumchlorid
Chromsulfat
Bleichromat
Strontiumcarbonat
Titanoxydsulfat

Falls dies erwünscht ist, können in Dimethylsulfoxyd mehrere verschiedene Metallsalze gelöst werden, beispielsweise eine Mischung aus Eisen-II-chlorid und Eisen-III-chlorid. Derartige Mischungen finden beispielsweise in der Halbleitertechnik Anwendung.

Als Kunststoff wurde Cellulose-triacetat verwendet und die Folienherstellung erfolgte sowohl nach der Gießmethode auf Glasplatten als auch unter Verwendung einer 14 m Bandgießmaschine. Die Foliendicke betrug im allgemeinen etwa 100 μ .

Das Grundrezept für den Ansatz zum Vergießen auf der Glasplatte war wie folgt zusammengesetzt:

- 600 ml. Methylenchlorid
- 117 g Cellulose-triacetat ("Cellit T 1100" von Farben Bayer)
- 18 g Dimethylsulfoxyd Lösung mit einem Gehalt an X Gew.% komplexiertem Metallsalz.

In den Fällen, wo es in Tabelle I in der Spalte "Bemerkungen" noch speziell angeführt ist, enthielt die oben erwähnte Gießrezeptur ausserdem noch die angegebenen ml an Methanol.

Die zum Vergießen verwendeten Lacke wurden wie folgt hergestellt:

X g des jeweiligen Metallsalzes wurden gegebenenfalls unter Erwärmung, bis zur vollständigen Auflösung in soviel Dimethylsulfoxyd gelöst, daß sich 100 g Lösung ergaben. 18 g der so erhaltenen Lösung wurden in kaltem Zustand zu den 600 ml Methylenchlorid des Lackansatzes zugegeben und die Mischung vergossen.

2. Ansatz der beim Vergießen auf der 14 m Bandgießmaschine verwendet wurde.

78,0 l Methylenchlorid

15,21 kg Cellulosetriacetat ("Cellit T 1100"
Farben Bayer)

2,34 kg einer x-%igen Lösung des Metallkom-
plexes in Dimethylsulfoxyd.

Die den Metallkomplex enthaltenden Lösungen, die sowohl bei dem Vergießen auf der Glasplatte als auch beim Vergießen unter Verwendung der Bandgießmaschine zur Herstellung der Gießrezeptur verwendet wurden, enthielten 2,5 Gew.-%, 5 Gew.-%, 10 Gew.-%, 15, 20, 25 Gew.-%, 30 Gew.-% bzw. 40 Gew.-% des jeweiligen Metallsalzes.

Bei einigen der hergestellten Folien wurde der Oberflächenwiderstand in Ohm gemessen. Dies ist in der Tabelle angegeben, wobei die Angabe $\Omega = 10^{10}$ bedeutet, daß der Oberflächenwiderstand 10^{10} Ohm beträgt.

In der Tabelle I bedeutet ferner G, daß die entsprechende Folie durch Vergießen auf der Glasplatte hergestellt wurde, während B anzeigt, daß die Cellulosetriacetatfolie auf der Bandgießmaschine vergossen wurde. In allen mit G oder B bezeichneten Fällen waren die hergestellten Folien einwandfrei.

Tabelle I

Cellulose-triacetatfolien mit unterschiedlichem Gehalt an Metallsalz-Dimethylsulfoxydkomplex

Beispiel Nr. 1	Metallsalz	Farbe d. Folie	Gew.-% Metallsalz in DMSO								Bemerkungen
			2 1/2	5	10	15	20	25	30	40	
A	LiCl	farblos matt			G	G	G				schwitzt aus bei 10%
B	Mn(NO ₃) ₂	farblos			G	B	G				
C	FeCl ₃	grüngelb			G	G	G	B 10 ¹¹	G		
D	FeCl ₂	gelb		G 10 ¹⁰							Zugabe von 50 ml Methylalkohol
E	FeCl ₂ FeCl ₃ 1:1	rotgelb		G 10 ¹⁰	G 10 ¹⁰						Zugabe von 40 ml Methylalkohol
F	Hg ₂ Cl ₂	farblos				G	G	B 10 ¹²	G		
G	NiCl ₂	farblos matt			G		G				schwitzt aus bei 10%
H	CoCl ₂	blau			B 10 ¹¹	G	G				nimmt unter Rosafärbung Wasser auf
I	CuCl ₂	farblos	B 10 ¹¹				G				
J	NH ₄ CNS	farblos				B 10 ¹¹	G				
K	NH ₄ NO ₃	farblos					G				
L	ZnCl ₂	farblos	G	G	G	G	B 10 ¹²	G			

109847/1568

Tabelle I

Cellulose-triacetatfolien mit unterschiedlichem Gehalt an Metallsalz-Dimethylsulfoxidkomplex

Beispiel Nr. 1	Metallsalz	Farbe d. Folie	Gew.-% Metallsalz in DMSO								Bemerkungen		
			2	1/2	5	10	15	20	25	30	40		
M	SnCl ₂	farblos					G	G	B Ω 10 ¹²				
N	SnJ ₄	gelb		G									
O	MnCl ₂	farblos				G	G	G					
P	KJ	farblos			B Ω 10 ¹¹								
Q	AgNO ₃	farblos				G	G	G				wird unter Lichtein- wirkung grauschwarz	
R	SbCl ₃	farblos				G	G	B Ω 10 ⁹	G				
S	CdCl	farblos				G	G	G					
T	J	braun						G			G	Zugabe von 40 ml Methylalkohol	

109847/1568

2022109

Beispiel 2

Es wurden nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren unter Verwendung von Dimethylsulfoxyd als komplexbildender und lösender Komponente des Lösungsmittelsystems Kunststoff-Folien hergestellt. Dabei wurde jedoch als Kunststoff nicht Cellulose-triacetat verwendet, sondern andere Kunststoffarten. Es wurden dabei die in der Folge angegebenen Gießrezepturen verwendet und es erfolgte ein Vergießen auf der Glasplatte:

Rezeptur A:

200 ml Wasser
30 g Polyvinylalkohol
6 g Dimethylsulfoxydlösung mit einem Gehalt an X
Gew.-% komplexiertem Metallsalz

Rezeptur B:

300 ml Wasser
3,5 g Polyacrylamid
0,5 g Dimethylsulfoxydlösung mit einem Gehalt an X
Gew.-% komplexiertem Metallsalz

Rezeptur C:

300 ml Wasser
40 g Polyvinylpyrrolidon
4 g Dimethylsulfoxydlösung mit einem Gehalt an X Gew.-%
komplexiertem Metallsalz

- 20 -

Rezeptur D:

390 ml Methylenchlorid
210 g Polysulfon
12 g Dimethylsulfoxydlösung mit einem Gehalt an X Gew-%
komplexiertem Metallsalz

Rezeptur E:

390 ml Methylenchlorid
180 g Polycarbonat
14,3 g Dimethylsulfoxydlösung mit einem Gehalt an
X Gew.-% komplexiertem Metallsalz

Die unter Verwendung der oben angegebenen Gießrezepturen hergestellten Folien wurden in der Tabelle II angeführt, wobei sämtliche auf der Glasplatte vergossen wurden. Bei den Polysulfonfolien (siehe Rezeptur B) wurde ferner der Oberflächenwiderstand bestimmt.

- 21 -

109847/1568

ORIGINAL INSPECTED

Tabelle II

Gehalt an Metallsalz-Dimethylsulfoxydkomplex

Beispiel Nr.2	Kunststoff	Metallsalz	Aussehen der Folie	Gew.% Metallsalz in DMSO 5	Gew.% Metallsalz in DMSO 10
A	Polyvinyl- alkohol	Hg ₂ Cl ₂	farblos transparent		G
		CoCl ₂	farblos transparent		G
		FeCl ₃	gelb		G
B	Polyacryl- amid	Hg ₂ Cl ₂	farblos transparent		G
		CoCl ₂	farblos transparent		G
		FeCl ₃	gelb		G
C	Polyvinyl- pyrrolidon	Hg ₂ Cl ₂	farblos transparent		G
		CoCl ₂	farblos transparent		G
		FeCl ₃	gelb		G
D	Polysulfon	CoCl ₂	hellblau matt	G 10 ¹⁴	G 10 ¹⁴
		FeCl ₃	gelb		
		CoCl ₂	farblos matt	G	
E	Polycarbonat	FeCl ₃	gelbmatt		G

109847/1568

Beispiel 3

In diesem Beispiel wird ein Verfahren zur Metallisierung von Kunststoff-Formkörpern erläutert, bei dem ein erhöhter Gehalt an Metallsalzkomplex an der Oberfläche des Formkörpers durch Eindiffundierenlassen eines Lösungsmittels, in dem der Metallsalzkomplex gelöst ist, erläutert wird.

Bei dieser Arbeitsweise wurde ein Kunststoff-Formkörper bei einer vorher bestimmten Temperatur mit einem Lösungsmittel in dem der Metallsalzkomplex gelöst ist, behandelt. Dabei wurde die Behandlungszeit, die Konzentration des Lösungsmittels an dem Metallsalzkomplex und die Badtemperatur so eingestellt, daß für die beabsichtigte Weiterverarbeitung des behandelten Kunststoff-Formkörpers die optimalen Ergebnisse erzielt wurden. Je nach der Badtemperatur, der Konzentration des Lösungsmittels an Metallsalzkomplex und der Behandlungszeit können verschiedene Eindringtiefen des Komplexes in den Formkörper und unterschiedliche Metallsalzgehalte des Formkörpers erzielt werden.

In diesem Beispiel wurde als Lösungsmittel beziehungsweise Komponente des Lösungsmittels, die mit dem Metallsalz den Komplex bildet Dimethylsulfoxyd verwendet.

Nach der Behandlung des Formkörpers mit dem Lösungsmittel oder Lösungsmittelsystem, das den Metallsalzkomplex enthält, wurde der Formkörper mit stehendem oder fliessendem Wasser gewaschen. Je nach dem angewandten Kunststofftyp wurde der Waschvorgang während 10 bis 30 Minuten durchgeführt. Dann wurde der Form-

körper im allgemeinen getrocknet, wobei dieser Arbeitsvorgang jedoch nicht in allen Fällen nötig war. Je nach dem angewandten Kunststoff schwankte die Trockentemperatur zwischen 0 und 140°C und Trockenzeit zwischen 0 und 15 Minuten (siehe die Tabelle III).

Die Behandlungszeiten, die Temperatur des Behandlungsbades und die Waschzeiten sind in Tabelle III angeführt.

In allen Fällen war das Behandlungsbad eine 20%ige Lösung von Zinnchlorid (SnCl_2) in Dimethylsulfoxyd.

Nach der Behandlung mit diesem Bad, dem Waschen mit dem Wasser und gegebenenfalls einer Trocknung erfolgte eine Weiterbehandlung der Kunststoff-Formkörper, in die der Zinn-II-chlorid-Dimethylsulfoxydkomplex eindiffundiert ist. Zunächst erfolgte eine Aktivierung dieser so erhaltenen Formkörper mit einer Silbernitratlösung. Diese Aktivierung wurde durchgeführt, indem man die Formkörper während der in der Tabelle angeführten Zeit in eine ammoniakalische Silbernitratlösung der folgenden Zusammensetzung eintauchte:

Silbernitratlösung

250 ml destilliertes Wasser
3 g Silbernitrat
etwa 3 ml 25%iger Ammoniak.

Diese Silbernitratlösung wird so hergestellt, daß man zunächst das Silbernitrat im Wasser löst und dann die etwa 3 ml 25%igen Ammoniak zugibt, wobei die Ammoniakmenge ausreichend sein muß, daß die anfänglich braune Lösung klar wird.

Nachdem die Formkörper mit der oben angegebenen Silbernitratlösung aktiviert waren, wurden sie unter fließendem destilliertem Wasser bei einer Temperatur von 20 bis 35°C während der in der Tabelle angegebenen Zeit gespült.

Anschließend erfolgte eine nicht elektrolytische Verkupferung der aktivierten Formkörper, wobei die Temperatur des Verkupferungsbades 20 bis 35°C betrug (siehe die Tabelle III) und die Verkupferungszeiten verschieden lange gewählt wurde (siehe die Tabelle). Das verwendete Bad zur stromlosen Verkupferung hatte die folgende Zusammensetzung:

Verkupferungsbad:

- 1000 ml. destilliertes Wasser
- 10 g Natronlauge
- 5 - 10 g Kupfersulfat
- 6 g Natriumcarbonat
- 35 g Seignette-salz (Kalium-Natriumtartrat)
- 50 ml Formalin.

Durch die Behandlung mit diesem Verkupferungsbad wurde auf dem Formkörper eine Schicht metallischen Kupfers abgeschieden.

Der verkupferte Formkörper wurde dann nochmals gespült und es wurde das Aussehen sowie die Haftfestigkeit der abgeschiedenen Kupferschicht geprüft. Die dabei erzielten Ergebnisse sind in der Tabelle III angeführt. Die Haftprüfung wurde mit einem Klebebandtest (Scotchbandtest) durchgeführt, indem dieses Selbstklebeband auf den mit der Kupferschicht versehenen Kunststoff-Formkörper aufgebracht wurde und dann das Klebeband wieder abgezogen wurde. Wenn bei diesem Test überhaupt keine Teile der Kupferbeschichtung von dem Formkörper abgeschält wurden, dann wurde die Haftung als "gut" qualifiziert.

109847/1568

- 25 -

Tabelle III

SnCl_2 /DMSO-Aktivierung verschiedener Kunststoff-Formteile und deren Weiterverarbeitung

Kunststoff	Form	SnCl ₂ /DMSO-Bad Temp.	H ₂ O-Spülg. Zeit	Trockn. Temp.	Trockn. Zeit	AgNO ₃ -Sensib. Temp.	AgNO ₃ -Zeit	H ₂ O-Spülg. Zeit	Verkupp. Temp.	Verkupp. Zeit	H ₂ O-Spülg. Zeit	Trockn. Temp.	Trockn. Zeit	Haf-tung	Aus-sehen
Terlu-ran"	Folie	35°	ca. 2sec ein-ge-taucht	80°C	10 Min.	20°C	2 sec. bis 5 Min.	5 Min. fließendes Wasser	20°C	40-45 Min.	5 Min. fließendes Wasser	max. 90°C	10 Min.	gut	gut gleichmäßig
	Platte 2 mm	40° 45° 50° 55° 65° 80° 115°													
"		20°	1' 10sec	80°	10'	20°	12'	ca. 30"	20°C	20'	10"	80°C	10'	schwach	gut
		"	2' 60sec	80°	"	"	10"	"	"	"	"	"	"	"	"
		30°	3' 60sec	"	"	"	30"	"	"	"	"	"	"	"	"
		45°	30sec	"	"	"	60"	"	"	15'	"	"	"	"	"
		50°	2' 30sec	70°	15'	"	20"	"	"	20'	"	"	"	"	schwach
		60°	3' 10sec	80°	10'	"	6'	"	"	15'	"	"	"	"	gut fleckig
		30°	20sec	"	"	"	10"	"	"	15'	"	"	"	gut	gut*
		35°	10sec	"	"	"	10"	"	"	15'	"	"	"	schwach	gut*
		70°	1' 20sec	"	"	"	3'	"	"	16'	"	"	"	gut	gut*
		75°	30sec	"	"	"	3'	"	"	6'	"	"	"	gut	gut

Bemerkung: * Lösung mit H_2O verdünnt

(500 ml DMSO + 100 ml H_2O)

"Terluran" ist ein Acrylnitril-Butadien-Styrol-tripolymer, (ABS), hergestellt von der BASF.

2022109

109847/1568

Tabelle III

SnCl_2 -DMSO-Aktivierung verschiedener Kunststoff-Formteile und deren Weiterverarbeitung

Kunststoff	Form	SnCl_2 -Bäd Temp.	DMSO- Zeit	H_2O - Spülg. Zeit	Trockn- Temp.	Trockn- Zeit	AgNO_3 - Sensib. Temp.	AgNO_3 - Zeit	H_2O - Spülg. Zeit	Verkup- ferung Temp.	Verkup- ferung Zeit	H_2O - Spülg. Zeit	Trockn- Temp.	Trockn- Zeit	Haf- tung	Aus- sehen
"Cycolac"	Platte 1 mm	35°C	5"	2'	100°C	5'	20°C	2'	30"	20°C	15'	10"	80°C	10'	gut	mäßig
		50°C	2"	"	80°C	10'	20°C	2'	"	"	"	"	"	"	gut	"
		24°C	15"	2'	80°C	10'	"	2'	"	"	15'	"	"	"	gut	gut*
		25°C	5"	"	"	"	"	3'	"	"	13'	"	"	"	"	"
		30°C	1"	"	"	"	"	2'	"	"	15'	"	"	"	"	"
		35°C	2"	"	"	"	"	1'	"	"	15'	"	"	"	sehr gut	"
		40°C	5"	"	"	"	"	10"	"	"	10'	"	"	"	"	"
"Novodur"	Spritz- guß- teile	25°C	15"	5'	"	"	"	1"	"	"	15'	"	"	"	schwach	schwach
		20°C	1"	"	"	"	"	20"	"	"	40'	"	"	"	gut	mäßig

Bemerkung: * Sens.-Lsg. mit H_2O ver-
dünn (400 ml DMSO + 100 ml H_2O)

"Cycolac", ein Acrylnitril-Butadien-Styrol-
terpolymeres (ABS), hergestellt von Marbon
Chemical.

"Novodur", ein analoges Terpolymer, herge-
stellt von Farbenfabriken Bayer AG.

109847/1568

- 27 -

2022109

Tabelle III

$\text{SnCl}_2/\text{DMSO}$ -Aktivierung verschiedener Kunststoff-Formteile und deren Weiterverarbeitung

Kunststoff	Form	$\text{SnCl}_2/\text{DMSO}$ -Bäd. Temp.	H ₂ O-Spülz. Zeit	Trockn. Temp.	Trockn. Zeit	AgNO_3 -Sensib. Temp.	AgNO_3 -Zeit	H ₂ O-Spülz. Zeit	Verkupferung Temp.	Verkupferung Zeit	H ₂ O-Spülz. Zeit	Trockn. Temp.	Trockn. Zeit	Haf-tung	Aus-sehen
PVC	Platten (400µ)	55°C	60"	60°C	5'	20°C	5'	10'	20°C	10'	10"	60°C	5'	schwach	gut
		50°C	60"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	gut	"
		"	120"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
		"	10"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
		45°C	120"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
"Astralon"	Folien (270µ)	50°C	15'	70°C	10'	"	5'	30"	"	15'	"	70°C	10'	gut*	gut*
		"	60"	"	"	"	5'	"	"	16'	"	"	"	schwach	gut
		55°C	30"	"	"	"	5'	"	"	18'	"	"	"	"	gut
		"	15"	50°C	10'	"	5'	"	"	8'	"	50°C	"	"	gut
		45°C	15"	"	"	"	3'	"	"	15'	"	"	15'	gut*	gut

Bemerkung: * mechanisch aufgeraute Seite

PVC, hergestellt von Dynamit Nobel
"Astralon", ein Vinylester-Vinylchlorid-Copolymeres, hergestellt von Dynamit Nobel

2022109

109847/1568

Tabelle III

SnCl₂/DMSO-Aktivierung verschiedener Kunststoff-Formteile und deren Weiterverarbeitung

Kunststoff	Form	SnCl ₂ /DMSO-Bäd Temp.	H ₂ O-/DMSO-Zeit	H ₂ O-Spülg. Zeit	AgNO ₃ -Sensib. Temp.	AgNO ₃ -Zeit	H ₂ O-Spülg. Zeit	Verkuppferung Temp.	H ₂ O-Spülg. Zeit	Trockng. Temp.	Trockng. Zeit	Haf-tung	Aus-sehen
Polysulfon	Folie	45°	10'	2'	10'	20°	5'	30"	20°	15'	10"	100°	10'
		60°	10'	2'	"	"	"	"	"	"	"	"	"
		110°	15'	2'	"	"	"	"	"	"	"	"	"
		115°	10'	2'	"	"	"	"	"	"	"	"	"
		115°	10'	2'	"	"	"	"	"	"	"	"	"
GGRD	Folie												

Bemerkung: * Entwicklungsprodukt

Polysulfon, hergestellt von Union Carbide
GGRD hergestellt von Domat/Ems

109847/1568

Tabelle III

$\text{SnCl}_2/\text{DMSO}$ -Aktivierung verschiedener Kunststoff-Formteile und deren Weiterverarbeitung

Kunststoff	Form	$\text{SnCl}_2/\text{DMSO}$ -Bäd. Temp.	H_2O -Spülg. Zeit	Trockng. Temp.	AgNO_3 -Sensib. Temp.	H_2O -Spülg. Zeit	Verküp- ferung Temp.	Verküp- ferung Zeit	H_2O - Spülg. Zeit	Trockng. Temp.	Haf- tung	Aus- sehen
Polyimid	Folie	120/130	15'	100°	20°	10'	30"	20°	15	100°	10'	gut
		120°	25'	"	"	"	"	"	"	"	"	"
		110°	15'	"	"	18'	"	"	15'	"	"	"
		120°	15'	"	"	9'	"	"	15'	"	"	"
Polyester chem. matt	18/00 Folie	105°	10'	"	"	6'	"	"	10'	"	"	"
		110°	10'	"	"	3'	"	"	6'	"	"	"
		"	15'	"	"	10'	"	"	11'	"	"	"
		100°	5'	"	"	5'	"	"	9'	"	"	"

Das Polyimid war "Kapton", hergestellt von Du Pont.

Der Polyester war "Mylar", hergestellt von Du Pont.

Tabelle III

SnCl₂/DMSO-Aktivierung verschiedener Kunststoff-Formteile und deren Weiterverarbeitung

Kunststoff	Form	SnCl ₂ /DMSO-Bad Temp.	H ₂ O-Spülg. Zeit	Trockng. Temp.	Trockng. Zeit	AgNO ₃ Sensib. Temp.	H ₂ O-Spülg. Zeit	Verkuppferung Temp.	H ₂ O-Spülg. Zeit	Trockng. Temp.	Trockng. Zeit	Haf-tung	Aus-sehen
Polycarbonat	Folien 10/60	85°	5"	90°	10'	20°	5'	20°	30"	15'	10"	90° 10'	gut
		65°	15"	"	"	"	5'	"	"	20'	"	"	mäßig
		50°	30"	"	"	"	5'	"	"	20'	"	"	mäßig
		45°	60"	"	"	"	5'	"	"	20'	"	"	gut
Plexiglas	Platten 1mm	100°	60"	"	"	"	5'	"	"	15'	"	100° 10'	stellenw.
		105°	180"	"	"	"	"	"	"	"	"	90°	mäßig
		110°	60"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	gut
Hostaform	Platten	125°	10"	100°	10'	"	5'	"	"	20'	"	100° 10'	gut**
		110°	15'	100°	10'	"	5'	"	"	"	"	"	stellenw.
		115°	10'	90°	5'	"	5'	"	"	"	"	"	gut

Bemerkungen: * vorher mit Vim geschauert
 ** mit Schmirgelleinen aufgeraut

Das Polycarbonat wurde von Lonza hergestellt.
 "Plexiglas", ein Polymethyl-methacrylat, hergestellt von Röhm & Haas.

"Hostaform", ein Polyoxymethylen, hergestellt von Hoechst.

Tabelle III

SnCl₂/DMSO-Aktivierung verschiedener Kunststoff-Formteile und deren Weiterverarbeitung

Kunststoff	Form	SnCl ₂ /DMSO- Temp. Zeit	H ₂ O- Spülg. Zeit	Trockng. Temp. Zeit	AgNO ₃ - Sensib. Temp. Zeit	H ₂ O- Spülg. Zeit	Verküp- ferung Temp. Zeit	H ₂ O- Spülg. Zeit	Trockng. Temp. Zeit	Haf- tung	Aus- sehen
Cellu- lose- triace- tat	Folien 100 μ	20°	10"	2'	10'	20"	20°	30"	13'	10'	gut*
		"	20"	"	"	12"	"	"	15'	"	gut*
		"	5"	"	"	10"	"	"	15'	"	gut*
Cellu- lose- triace- tat	Folien 100 μ	25°	5"	2'	"	60"	"	"	15'	"	schwach
		"	1"	"	"	"	"	"	20'	"	gut
		25°	2"	30"	"	5'	"	"	"	"	gut***
		"	5"	"	"	5'	"	20'	"	"	gut***
Cellu- lose- aceto- butyrat	Folien 350 μ	25°	10"	"	"	"	"	"	"	"	gut
		"	15"	"	"	"	"	"	"	"	schwach
		50°	60"	"	"	"	"	"	"	"	"

Bemerkungen: * 450 ml DMSO + 50 ml. H₂O

** rauh und dunkel

*** mit 1/3 H₂O verdünnt.Die Folien aus Cellulose-triacetat und das Cellu-
lose-acetobutyrat wurden von der Celfa AG herge-
stellt, und zwar nach Spezialrezepturen.

109847/1568

Tabelle III

SnCl₂/DMSO-Aktivierung verschiedener Kunststoff-Formteile und deren Weiterverarbeitung

Kunststoff	Form	SnCl ₂ /DMSO-Bäd Temp. Zeit	H ₂ O-Spülg. Zeit	Trockng. Temp. Zeit	AgNO ₃ -Sensib. Temp. Zeit	H ₂ O-Spülg. Zeit	Verkupferung Temp. Zeit	H ₂ O-Spülg. Zeit	Trockng. Temp. Zeit	Haf- tung	Aus- sehen
Makrolon	Spritz- linge	120/125°	5'	90°	5'	30"	20°	15'	90°	10"	gut
		90/100°	5'	"	"	"	"	"	"	"	gut
"Dure- than"		95°	3'	"	"	"	"	16'	"	"	gut
		20°	5"	"	"	10"	"	15'	"	schwach	gut
Celli- dör		"	5"	"	"	"	"	30'	"	"	gut

"Makrolon", ein Polycarbonat, hergestellt von Farbenfabriken Bayer AG.

"Durethan", ein Polyamid,

"Cellidor", ein Celluloseacetat,

109847/1568

Tabelle III

$\text{SnCl}_2/\text{DMSO}$ -Aktivierung verschiedener Kunststoff-Formteile und deren Weiterverarbeitung

Kunststoff	Form	SnCl ₂ /DMSO-Bad Temp./Zeit	H ₂ O-Spülg. Zeit	Trockng. Temp./Zeit	AgNO ₃ -Sensib. Temp./Zeit	H ₂ O-Spülg. Zeit	Verkupferung Temp./Zeit	H ₂ O-Spülg. Zeit	Trockng. Temp./Zeit	Haf- tung	Aus- sehen
Polyester-gewebe	Gewe-be	45° 10'	2'	90° 10'	20° 1'	30"	20° 15'	10"	90° 10'	gut	gut
		25° 10'	"	"	"	"	"	"	"	gut	gut
Nylon-Gewebe (Filter-tuch)	Gewe-be	50/60° 10'	2'	"	"	"	"	"	"	gut	gut

Das Polyester-gewebe wurde von Schlegel & Co., Basel, hergestellt.

Das Nylon-gewebe war "Flawil", hergestellt von Flawa.

109847/1568

Tabelle III

$\text{SnCl}_2/\text{DMSO}$ -Aktivierung verschiedener Kunststoff-Formteile und deren Weiterverarbeitung

Kunststoff	Form	$\text{SnCl}_2/\text{DMSO}$ -Bäd Temp. Zeit	H_2O -Spülg. Zeit	Trockng. Temp. Zeit	AgNO_3 Sensib. Temp. Zeit	H_2O -Spülg. Zeit	Verkupp- ferung Temp. Zeit	H_2O -Spülg. Zeit	Trockng. Temp. Zeit	Haf- tung	Aus- sehen
Grilon	Fasern unver- streckt	45° 50°	25' 10'	90° "	20° "	1' "	20° "	10" "	90° "	xx "	gut gut
	ver- streckt	65° 50°	10' 10'	" "	" "	1' "	" "	" "	" "	" "	gut gut
	unver- streckt	30° 50°	20' 10'	" 100°	" "	1' "	" "	" "	" "	" "	gut gut
	ver- streckt	50° 60°	10' 10'	" "	" "	1' "	" "	" "	" "	" "	gut gut
Grilene	Plat- ten	115° 120°	22' 20'	100° "	" "	5' 5'	" "	" "	10° "	gut gut	gut gut
	Plat- ten	110° 110°	20' 15'	" "	" "	5' 5'	" "	" "	" "	gut gut	gut gut
	Plat- ten	*115° *105°	18' 15'	" "	" "	" "	" "	" "	" "	gut gut	gut gut
	Plat- ten	110° 110°	15' 18'	" "	" "	5' 5'	" "	" "	" "	gut gut	gut gut

Bemerkung: * polierte Seite mit Vim geschleuert
xx wegen der Faserform könnte die Haf-
tung nicht eindeutig bestimmt werden.

"Grilon", ein Polyamid, hergestellt von
Emser-Werke
"Grilene", ein Polyester, hergestellt von
Emser-Werke
"Grilamid", Nylon 12 (glasfaserverstärkt),
hergestellt von Emser-Werke

109847/1568

- 35 -

2022109

34

Beispiel 4

Es wurde wie in Beispiel 3 eine Behandlung von Kunststoff-Formkörpern durchgeführt, indem man einen Zinn-II-chlorid-Komplex in den Kunststoff-Formkörper eindiffundieren ließ. Jedoch wurden statt des Behandlungsbades aus SnCl_2 und Dimethylsulfoxyd Behandlungsbäder eingesetzt, die 20 %-ige Lösungen von SnCl_2 in den folgenden Lösungsmitteln sind:

- a) 20 %-ige Lösung von SnCl_2 in Hexamethyl-phosphorsäuretriamid (SnCl_2 /HMPfA-Bad).
- b) 20 %-ige Lösung von SnCl_2 in Sulfolan (SnCl_2 /Sulf-Bad).
- c) 20 %-ige Lösung von SnCl_2 in Methylsulfolan (SnCl_2 /MESU-Bad).
- d) 20 %-ige Lösung von SnCl_2 in Dimethylformamid (SnCl_2 /DMF-Bad).
- e) 20 %-ige Lösung von SnCl_2 in Tributylphosphat (SnCl_2 /TBP-Bad).
- f) 20 %-ige Lösung von SnCl_2 in Acetylaceton (SnCl_2 /ACAC-Bad).

Die Behandlungszeiten mit diesen Lösungen sind in den Tabellen IV a bis IV f angegeben. Nach der Behandlung mit den Bädern wurde mit Wasser gespült, getrocknet und dann mit einer Silbernitratlösung sensibilisiert. Dabei wurde die in Beispiel 3 verwendete Silbernitratlösung eingesetzt und die Behandlungszeiten sind wieder in den Tabellen IV a bis IV f angeführt.

Nach der Sensibilisierung erfolgte analog wie in Beispiel 3 eine Spülung mit Wasser und dann eine nicht elektrolytische Verkupferung.

- 36 -

Es wurde wieder das in Beispiel 3 angeführte Verkupferungsbad verwendet.

Die Qualität der abgeschiedenen Kupfermetallschicht und ihre Haftung sind in den Tabellen IV a bis IV f angeführt.

Die in den Tabellen IV a bis IV e verwendeten Kunststoffe waren "Cycolac" bzw. "Terluran". Beide diese Kunststoffe sind Acrylnitril-butadien-styroltripolymere (ABS), wobei das Produkt "Cycolac" von der Marbon Chemical und das Produkt "Terulan" von der BASF erzeugt wird.

Die in Tabelle IV f verwendeten Kunststoffe waren die folgenden Produkte:

"Mylar" ist eine dünne matte Polyesterfolie, hergestellt von der Du Pont.

"PVC" ist = Polyvinylchlorid.

"Plexiglas" ist ein Polymethyl-methacrylat, hergestellt von Röhm und Haas.

"Astralon" ist ein modifiziertes Polyvinylchlorid, hergestellt von der Dynamit Nobel.

"Hostaform" ist ein Polyoxymethylen, hergestellt von Hoechst.

Das Polycarbonat ist ein Produkt der Worbla.

- 37 -

109847/1568

Tabelle IV a

SnCl₂/HMPTA-Aktivierung verschiedener Kunststoff-Formteile und deren Weiterverarbeitung

Kunststoff	Form	SnCl ₂ /HMPTA-Bad Temp.	H ₂ O-Spülg. Zeit	Trockng. Temp	Trockng. Zeit	AgNO ₃ -Sensib. Temp.	H ₂ O-Spülg. Zeit	Verkuppferung Temp.	Verkuppferung Zeit	H ₂ O-Spülg. Zeit	Trockng. Temp.	Trockng. Zeit	Haf-tung	Aus-sehen
"Cyco-lac"	Platten 1mm	20°	3"	80°	10'	20°	10"	20°	22'	30"	80°	10'	gut	gut
		"	5"	"	"	"	20"	"	20'	"	"	"	gut	gut*
		"	10"	"	"	"	5"	"	15'	"	"	"	gut	gut
		"	15"	"	"	"	30"	"	15'	"	"	"	gut	gut
"Ter-luran"	2mm	"	15"	"	"	"	30"	"	30'	"	"	"	schwach	gut
		"	10"	"	"	"	4"	"	26'	"	"	"	"	gut
		"	60"	"	"	"	10'	"	38'	"	"	"	"	gut
		55°	30"	"	"	"	2'	"	35'	"	"	"	"	gut

Bemerkung: * etwas rauher Niederschlag

109847/1568

Tabelle IV b

SnCl₂/Sulf-Aktivierung verschiedener Kunststoff-Formteile und deren Weiterverarbeitung

Kunststoff	Form	SnCl ₂ /Sulf Bäd Temp. Zeit	H ₂ O- Spülg. Zeit	Trockng. Temp. Zeit	AgNO ₃ - Sensib. Temp. Zeit	H ₂ O- Spülg. Zeit	Verküp- ferung Temp. Zeit	H ₂ O- Spülg. Zeit	Trockng. Temp. Zeit	Haf- tung	Aus- sehen					
"Cyco- lac"	Plat- ten 1 mm	20°	10"	2'	80°	10'	20°	30"	20°	28'	10"	80°	10'	schwach	gut	
		30°	5"	1'	"	"	"	"	15'	"	"	"	"	gut	gut	
		"	10"	2'	"	"	"	"	"	25'	"	"	"	"	mäßig	gut
		"	3"	"	"	"	"	"	"	19'	"	"	"	"	gut	mäßig
		40°	5"	"	"	"	"	"	"	25'	"	"	"	"	gut	"
		50°	10"	"	"	"	"	"	"	10'	"	"	"	"	gut	gut
		70°	2"	1'	"	"	"	"	"	8'	"	"	"	"	gut	gut
"Ter- luran"	2mm	20°	10"	1'	"	"	"	"	12'	20'	"	"	"	schwach	gut	
		70°	20"	2'	"	"	"	"	"	15'	"	"	"	"	mäßig	mäßig

109847/1568

2022109

Tabelle IV c

$\text{SnCl}_2/\text{MESU}$ -Aktivierung verschiedener Kunststoff-Formteile und deren Weiterverarbeitung

Kunststoff	Form	SnCl ₂ /MESU Temp. Zeit Bad	H ₂ O- Spülg. Zeit	Trockng. Temp. Zeit	AgNO ₃ - Sensib. Temp. Zeit	H ₂ O- Spülg. Zeit	Verküp- ferung Temp. Zeit	H ₂ O- Spülg. Zeit	Trockng. Temp. Zeit	Haf- tung	Aus- sehen	
"Cyco- lac	Plat- ten 1 mm	20°	4"	80°	20°	30"	20°	30"	20'	10'	gut	
		"	5"	"	"	"	"	19'	"	"	"	mäßig
		"	15"	"	"	"	"	20'	"	"	"	"
"Ter- luran"	2 mm	"	20"	"	"	20'	"	"	"	schwach	mäßig	
		"	30"	"	"	25'	"	"	"	"	"	"
		40°	10"	"	"	10'	"	"	"	"	"	"
		55°	10"	"	"	"	3"	"	"	"	"	"

109847/1568

2022109

Tabelle IV d

SnCl_2 /DMF-Aktivierung verschiedener Kunststoff-Formteile und deren Weiterverarbeitung

Kunststoff	Form	SnCl ₂ /DMF-Bad Temp.	H ₂ O-Spülg. Zeit	Trockng. Temp.	Trockng. Zeit	AgNO ₃ -Sensib. Temp.	H ₂ O-Spülg. Zeit	Verkupferung Temp.	Verkupferung Zeit	H ₂ O-Spülg. Zeit	Trockng. Temp.	Trockng. Zeit	Haf-tung	Aus-sehen	
Cyclo-lac	Platten 1 mm	20°	2"	3'	80°	10'	20°	1"	30"	20°	30'	10"	80°	10'	*mäßig
		20°	5"	2'	"	"	"	"	"	25'	"	"	"	"	* "
		20°	2"	2'	"	"	"	1"	"	12'	"	"	"	"	**besser
		"	3"	"	"	"	"	2"	"	11'	"	"	"	"	** "
		"	5"	"	"	"	"	2"	"	9'	"	"	"	"	** gut
Ter-luran	2 mm	25°	2"	"	"	"	"	2"	"	20'	"	"	"	"	*mäßig
		40°	1"	3'	"	"	"	5"	"	20'	"	"	"	"	* "
		50°	2"	"	"	"	"	2"	"	20'	"	"	"	"	* "

Bemerkungen:

* rauher dunkler Niederschlag

** mit Wasser verdünnt (200 ml DMF + 50 ml H_2O)

2022109

Tabelle IV e

SnCl_2/TBP - Aktivierung verschiedener Kunststoff-Formteile und deren Weiterverarbeitung

Kunststoff	Form	SnCl ₂ /TBP-Bäd Temp, Zeit	CH ₃ OH Spülg. Zeit	Trockng. Temp. Zeit	AgNO ₃ - Sensib. Temp. Zeit	H ₂ O- Spülg. Zeit	Verkup- ferung Temp. Zeit	H ₂ O- Spülg. Zeit	Trockng. Temp. Zeit	Haf- tung	Aus- sehen	
"Cyco- lac"	Plat- ten 1 mm	20°	10"	30"	80°	10'	20°	30"	30"	10'	*mäßig	
		"	15"	"	"	"	"	45"	"	"	* "	
		60°	10"	"	"	"	"	35"	"	"	* "	
		70°	1"	"	"	"	"	30"	"	"	besser	
"Ter- luran	2 mm	50°	150"	"	"	30'	"	"	"	schwach	gut	
		55°	120"	"	"	20'	"	"	"	"	"	mäßig
		60°	90"	"	"	10'	"	"	"	"	gut	besser
		75°	5"	"	"	10'	"	"	"	"	schwach	gut

Bemerkung: * schwache Verkupferung

2022109

109847/1568

- 42 -

Tabelle IV f

SnCl₂/Acac-Aktivierung verschiedener Kunststoff-Formteile und deren Weiterverarbeitung

Kunststoff	Form	SnCl ₂ /Acac-Bäd	Temp.	Zeit	H ₂ O-Spülg. Zeit	Trockng. Temp.	Zeit	AgNO ₃ -Sensib. Temp.	Zeit	H ₂ O-Spülg. Zeit	Verkuppferung Temp.	Zeit	H ₂ O-Spülg. Zeit	Trockng. Temp.	Zeit	Haf-tung	Aus-sehen
"Mylar"	Folien (178/60)	100°	10'	10'	5'	100°	10'	20°	30"	30"	20°	7'	10"	100°	10'	schwach	gut
PVC	Folie 1 mm	90°	20'	"	"	"	"	20°	"	"	"	10'	"	"	"	"	"
		50/60°	7'	10'	"	60°	10'	"	1'	"	"	15'	"	60°	"	"	mäßig
"Flexi-glas"	Platten 2 mm	50°	2'	"	"	70°	"	"	"	"	"	15'	"	70°	"	"	schwach
		90°	90"	"	"	90°	"	"	30"	30"	"	10'	"	90°	"	stellenw.	*schwach
"Astralon"	Folien	60°	30"	"	"	"	"	"	60"	60"	"	11'	"	"	"	besser	gut
		95°	1"	"	"	"	"	"	60"	60"	"	7'	"	"	"	mäßig	gut
"Hostaform"	Platten	105°	5'	"	"	"	"	"	60"	60"	"	15'	"	"	"	mäßig	gut
		"	8'	"	"	"	"	"	30"	30"	"	"	"	"	"	"	**gut
Poly-carbon.	Folien	100°	1"	"	"	"	"	"	30"	30"	"	10'	"	"	"	"	mäßig

Bemerkungen: * zu stark angegriffen

** etwas rau

109847/1568

- 43 -

2022109

Beispiel 5

Verschiedene Kunststoffe wurden mit 20 %-igen Lösungen von Zinnchlorid in verschiedenen komplexbildenden Lösungsmitteln behandelt (siehe die Lösungen a) bis e) des Beispiels 4.).

Die Sensibilisierung mit Silbernitrat bzw. die Verkupferung erfolgten nach den in Beispiel 3 und Beispiel 4 beschriebenen Arbeitsverfahren und unter Verwendung der in Beispiel 3 angegebenen Lösungen. Die näheren Arbeitsbedingungen sind in Tabelle V angeführt, wobei in dieser Tabelle in der ersten Spalte nicht nur der Kunststoff sondern auch das Lösungsmittel der 20 %-igen Zinnchlorid-Komplexlösung genannt ist.

In der Tabelle 5 sind außerdem die bei der Verkupferung erzielten Resultate angegeben.

Das zur Behandlung verwendete Celluloseacetat bzw. das Celluloseacetobutyrat waren Produkte der Celfa AG.

Das Produkt "Mylar" ist eine mattierte Polyesterfolie der Firma Du Pont und das Produkt "Kapton" ist eine Polyimidfolie, ebenfalls von Du Pont hergestellt.

Tabelle V

SnCl₂/Lösm.-Aktivierung verschiedener Kunststoff-Formteile und deren Weiterverarbeitung

Kunststoff+ Lösgm.	Form	SnCl ₂ /Lösm. Bad Temp.	Zeit	H ₂ O- Spülg. Zeit	Trockng. Temp.	Zeit	AgNO ₃ - Sensib. Temp	Zeit	H ₂ O- Spülg. Zeit	Verküp- ferung Temp.	Zeit	H ₂ O- Spülg. Zeit	Trockng. Temp.	Zeit	Haf- tung	Aus- sehen
Cellu- lose- triace- tat	Folie 100 µ															
a) mit Tri- butylp.		20°	10"	30"	90°	5'	20°	5'	30"	20°	15'	10"	90°	10'	schwach	gut
b) m. DMF		40°	20°	in CH ₃ OH 2'	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	gut
Cellu- lose- aceto- butyrat	Folie 350 µ	20°	5'		"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	gut	gut
a) mit Tri- butyl phosph.		70°	15"	30"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	gut	*mäßig
b) mit DMF		90°	10"	in CH ₃ OH "	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	gut	"
c) mit Methyl- Sulfolan		20°	3"	2'	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	gut	gut
		20°	2"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	gut	gut
		"	1"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	gut	gut

Bemerkung: * dunkler rauher Niederschlag

109847/1568

- 45 -

2022109

Tabelle V

SnCl₂/Lös.-Aktivierung verschiedener Kunststoff-Formteile und deren Weiterverarbeitung

Kunststoff Lös.g.m.	Form	SnCl ₂ -Lös.m. Bad Temp./Zeit	H ₂ O- Spülg. Zeit	Trockng. Temp./Zeit	AgNO ₃ - Sensib. Temp./Zeit	H ₂ O- Spülg. Zeit	Verküp- ferung Temp./Zeit	H ₂ O- Spülg. Zeit	Trockng. Temp./Zeit	Haf- tung	Aus- sehen
"Mylar" Folie 180µ											
a) TBP	"	110° 10'	30" in CH ₃ OH 2'	100° 10'	20° 5'	30"	20° 15'	-	-	-	-*
b) HMPTA	"	110° 10'	"	"	"	"	"	10"	100°	schwach	mäßig
c) Methyl- Sulfolan	"	120° 10'	"	"	"	"	"	"	"	gut	gut
d) DMF	"	110° 10'	"	"	"	"	"	"	"	gut	gut
"Kapton" Folie 100µ											
a) DMF	"	110° 12'	"	"	"	"	"	"	"	gut	gut
b) HMPTA	"	120° 10'	"	"	"	"	"	"	"	schwach	mäßig
c) Tri- butyl- phosph.	"	120° 10'	30 in CH ₃ OH 2'	"	"	"	"	"	"	gut	gut
d) Methyl- Sulfolan	"	110° 15'	"	"	"	"	"	"	"	gut	mäßig

Bemerkung: * feine Metallisierung

Zusammenfassend zu den in den Beispielen 3 bis 5 und den Tabellen III bis V beschriebenen Ausführungsarten des erfindungsgemäßen Verfahrens sei noch folgendes bemerkt:

Wie bereits vorhin erwähnt wurde, sind bisher bekannte Verfahren zur Verkupferung von Kunststoffen sehr mühsam und mit vielen Nachteilen verbunden. Ein wesentlicher Vorteil bei der Einbringung eines Metallsalzkomplexes, nämlich eines Zinn-II-chlorid-Komplexes in Kunststoff-Körper beliebiger Formgebung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren besteht darin, daß nicht nur die Einbringung des Zinn-II-chlorid-Komplexes sondern auch die nachfolgenden Arbeitsverfahren sehr leicht durchführbar sind. Zudem ist es bemerkenswert, daß nach diesem Verfahren neben Spritzgußteilen und Folien sowie Platten sogar Fäden, Fasern oder textilartige Materialien mit einer festhaftenden Kupferschicht versehen werden können.

Bei der bisher üblichen Verkupferung von Kunststoffplatten zur Herstellung von elektrischen Schalttafeln war es notwendig, eine gleichmäßige Verkupferung der gesamten Platte vorzunehmen und dann das Kupfer von den unerwünschten Stellen, beispielsweise durch Ätzung, wieder zu entfernen. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es sogar möglich, nur an bestimmten Stellen des Kunststoffes eine Kupferbeschichtung herzustellen. Hierzu werden die gewünschten Stellen mit der Lösung des Zinnchlorid im gewünschten komplexbildenden Lösungsmittel behandelt, beispielsweise mit einer Zinnchlorid-dimethylsulfoxydlösung. Diese Behandlung an nur ganz bestimmten Stellen kann beispielsweise durch ein Aufstem-peln oder ein Auftragen mit Hilfe einer Feder bewerkstelligt werden.

- 47 -

Nach dem Spülen und der Aktivierung mit der Silbernitratlösung sowie der anschließenden Behandlung mit dem Verkupferungsbad erfolgt ausschließlich die Abscheidung der Kupferschicht an den Stellen, die mit dem Zinn-II-chlorid-Komplex vorbehandelt worden waren.

Bezugnehmend auf die in Tabelle III angeführten Ergebnisse (siehe Beispiel 3) sei noch daraufhingewiesen, daß aus den dort erzielten Ergebnissen ersichtlich ist, daß bei Verwendung von Dimethylsulfoxyd als komplexbildendem Lösungsmittel eine sehr große Variationsbreite der Verfahrensbedingungen gewährleistet ist. Ferner ist es bemerkenswert, daß auch die Behandlung von Fasern und Geweben möglich ist.

Aus den in Tabelle IV aufscheinenden Ergebnissen ist ersichtlich, daß bei der Behandlung von ABS-Platten mit verschiedenen komplexbildenden Lösungsmitteln deutliche Unterschiede in der Qualität der schließlich abgeschiedenen Kupferschicht bemerkbar sind.

Aus Tabelle V sieht man ferner, daß die jeweilige Kombination aus komplexbildenden Lösungsmittel und mit einer Kupferschicht zu versiehenden Kunststoffe zu unterschiedlichen Qualitäten bezüglich der Eigenschaften der abgeschiedenen Kupferschicht führen.

Beispiel 6

Es wurden einige weitere Lösungen von Metallsalzkomplexen in D-imethylsulfoxyd geprüft, wobei die Konzentration der verwendeten Lösungen an dem Metallsalzkomplex unterschiedlich war.

- 48 -

109847/1568

- 48 -

Mit diesen Lösungen wurden mattierte Polyesterfolien behandelt. In allen geprüften Fällen (in der Tabelle VI mit + bezeichnet) erfolgte eine Eindiffusion des Metallsalzkomplexes in die Polyesterfolie. In dem Fall, wo das verwendete Metallsalz Zinnchlorid war, erfolgte dann auch noch anschließend eine Metallisierung nach dem in den Beispielen 3 bis 5 beschriebenen Verfahren.

- 49 -

109847/1568

Tabelle VI

Metallsalz	Gew. % Metallsalz in DMSO		
	10	15	20
Zinnchlorid SnCl_2	+	+	+
Mangan-chlorid MnCl_2			+
Eisenchlorid FeCl_3	+		+
Lithiumchlorid LiCl	+		
Zinkchlorid ZnCl_2			+
Kobaltchlorid CoCl_2			+

Patentansprüche

1. Verfahren zur Metallisierung von Kunststoff-Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß man den Kunststoff in Anwesenheit eines ihn lösenden, anlösenden oder anquellenden Lösungsmittels mit einem gelösten Metallsalzkomplex behandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Kunststoff-Formkörper herstellt, in dem der Metallsalzkomplex im wesentlichen gleichmäßig verteilt ist, indem man eine fließfähige Mischung aus dem Kunststoff, dem Lösungsmittel und dem darin gelösten Metallsalzkomplex herstellt und aus dieser fließfähigen Mischung den Formkörper erzeugt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die fließfähige Mischung zu Folien oder Platten vergießt oder zu Fäden verspinnt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Kunststoff-Formkörper herstellt, der an seiner Oberfläche einen stärkeren Gehalt an Metallsalzkomplex aufweist als in dessen Innerem, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche des Kunststoff-Formkörpers mit einem den Kunststoff lösenden, anlösenden oder anquellenden Lösungsmittel behandelt, in dem der Metallsalzkomplex gelöst ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel, das den Kunststoff löst, anlöst oder anquillt oder eine Komponente eines entsprechenden Lösungsmittelgemisches gleichzeitig dasjenige Mittel ist, das mit dem Metallsalz den Metallsalzkomplex bildet.

6. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß man aus einer Lösung des Metallsalzkomplexes in dem komplexbildenden Lösungsmittel und dem Kunststoff, gegebenenfalls in Anwesenheit von weiteren Lösungsmitteln eine fließfähige Masse herstellt und diese zu Formkörpern formt.
7. Verfahren nach Anspruch 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche des Kunststoff-Formkörpers mit einer Lösung des Metallsalzkomplexes in dem komplexbildenden Lösungsmittel, die gegebenenfalls noch ein weiteres Lösungs- oder Verdünnungsmittel enthält, behandelt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man in dem Fall, wo eine Lösung des Metallsalzkomplexes in dem komplexbildenden Lösungsmittel die Kunststoffoberfläche zu stark anlöst, diese Lösung mit einem Verdünnungsmittel verdünnt, das den Kunststoff nicht anlöst und mit dem komplexbildenden Lösungsmittel mischbar ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verdünnungsmittel Wasser verwendet.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel, das mit dem Metallsalz einen Metallsalzkomplex bildet oder ^{als} komplexbildende Komponente eines Lösungsmittelsystems ein solches verwendet, dessen Donorzahl über etwa 10 liegt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als komplexbildendes Lösungsmittel ein solches verwendet, dessen Donorzahl über etwa 15, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 40 liegt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als komplexbildendes Lösungsmittel oder komplexbildende Komponente eines Lösungsmittelsystems ein solches verwendet, das ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom aufweist und vorzugsweise frei von OH-Gruppen ist.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als komplexbildendes Lösungsmittel oder als komplexbildende Komponente eines Lösungsmittelsystems ein solches verwendet, bei dem ein Sauerstoffatom über eine Doppelbindung oder eine semipolare Bindung an ein Stickstoffatom, Phosphoratom, Arsenatom, Schwefelatom, Selenatom oder Kohlenstoffatom gebunden ist.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als komplexbildendes Lösungsmittel oder komplexbildende Komponente eines Lösungsmittelsystems ein Sulfoxyd oder ein Sulfon oder einen Ester oder ein Amid der Schwefelsäure, der schwefeligen Säure, der Phosphorsäure, der phosphorigen Säure oder einer niederen Carbonsäure verwendet.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als komplexbildendes Lösungsmittel oder komplexbildende Komponente eines Lösungsmittelsystems Dimethylsulfoxyd, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Sulfolan, Methylsulfolan, Dimethylformamid, Tributylphosphat oder Acetylaceton verwendet.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kunststoff Polyäthylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polybutadien, Polystyrol, Polyvinyl-

chlorid, ein Polyestermaterial, ein Polyamid, ein Polyimid, ein Polycarbonat, ein Polysulfon, ein Cellulosederivat, insbesondere Celluloseacetobutyrat oder Cellulosetriacetat, oder ein Mischpolymerisat aus mehreren der oben genannten Materialien verwendet.

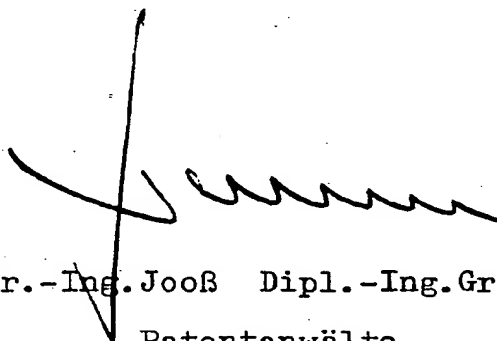
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Kunststoff verwendet, bei dem aufgrund verschiedener Kristallinität oder aufgrund eines unterschiedlichen Aufbaues bestimmter Teile des Polymermoleküls eine unterschiedliche Quellung oder Löslichkeit einzelner Partien des Polymermoleküls in dem Lösungsmittel auftritt, wodurch bei der Behandlung mit dem Lösungsmittel in Anwesenheit des Metallsalzkomplexes gleichzeitig mit der Verankerung des Metallsalzkomplexes in dem Kunststoff bzw. der Kunststoffoberfläche eine Aufrauung der Kunststoffoberfläche erfolgt.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kunststoff ein Terpolymeres aus Acrylnitril, Butadien und Styrol verwendet.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man als Metallsalzkomplex einen Komplex eines Lithiumsalzes, eines Salzes der Metalle der zweiten bis fünften Hauptgruppe des periodischen Systems oder ein Salz der Nebengruppen des periodischen Systems verwendet.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Komplex eines Blei-, Zinn-, Antimon-, Wismut-, Kupfer-, Silber-, Zink-, Cadmium-, Quecksilber-, Chrom-, Molybdän-,

Wolfram- oder Mangansalzes oder eines Salzes der achten Nebengruppe, insbesondere der Eisengruppe, des periodischen Systems verwendet.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Kunststoff-Formkörper herstellt, der zumindestens an einem Teil seiner Oberflächenschicht einen Gehalt an einem Metallsalzkomplex aufweist, und daß man diesen Kunststoff-Formkörper unter reduzierenden Bedingungen in Anwesenheit einer Lösung eines weiteren Metallsalzes behandelt, so daß an denjenigen Stellen der Oberfläche des Kunststoff-Formkörpers, die einen Gehalt an dem Metallsalzkomplex aufweisen, eine metallische Schicht des zweiten Metallsalzes abgeschieden wird.
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens einen Teil einer Oberfläche eines Kunststoff-Formkörpers mit einer Lösung eines Metallsalzkomplexes in dem komplexbildenden Lösungsmittel behandelt, den Kunststoff-Formkörper anschließend wäscht, und dann unter reduzierenden Bedingungen mit einer Lösung eines weiteren Metallsalzes behandelt, wobei eine nicht elektrolytische Abscheidung einer Metallsalzsicht auf den vorher mit dem Metallsalzkomplex behandelten Stellen der Oberfläche des Kunststoff-Formkörpers erfolgt.
23. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens einen Teil der Oberfläche eines Kunststoff-Formkörpers mit einer Lösung eines Zinn-II-chlorid-Komplexes in dem komplexbildenden Lösungsmittel behandelt, den Form-

- 55 -

körper wäscht, dann mit einer Lösung eines Silbersalzes aktiviert, nochmals wäscht und dann mit einem gelösten Kupfersalz unter reduzierenden Bedingungen behandelt, wobei eine Abscheidung einer metallischen Kupferschicht an denjenigen Stellen der Oberfläche des Kunststoff-Formkörpers erfolgt, die mit dem Zinnchloridkomplex behandelt worden waren.



Dr.-Ing. Jooß Dipl.-Ing. Gramm
Patentanwälte

ho.

109847/1568